

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 340 564 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

03.09.2003 Patentblatt 2003/36

(51) Int Cl.7: **B22D 11/06, C22C 9/00**

(21) Anmeldenummer: **03001084.7**

(22) Anmeldetag: **18.01.2003**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO

(30) Priorität: **15.02.2002 DE 10206597**

(71) Anmelder: **KM Europa Metal Aktiengesellschaft
D-49023 Osnabrück (DE)**

(72) Erfinder:

- **Helmenkamp, Thomas, Dipl.-Ing.
49084 Osnabrück (DE)**
- **Rode, Dirk, Dr.-Ing.
49088 Osnabrück (DE)**

(54) **Aushärtbare Kupferlegierung**

(57) Die Erfindung betrifft eine aushärtbare Kupferlegierung aus 1,2 % bis 2,7 % Kobalt, welches teilweise durch Nickel ersetzbar ist, 0,3 % bis 0,7 % Beryllium, 0,01 % bis 0,5 % Zirkonium, wahlweise 0,005 % bis 0,1 % Magnesium und/oder Eisen und gegebenenfalls bis zu maximal 0,15 % mindestens eines Elements aus der Niob, Tantal, Vanadium, Hafnium Chrom, Mangan, Titan

und Cer umfassenden Gruppe. Der Rest bildet Kupfer einschließlich herstellungsbedingter Verunreinigungen und üblicher Verarbeitungszusätze. Diese Kupferlegierung dient als Werkstoff zur Herstellung von Formblöcken für die Seitendämme von Bandgießanlagen.

EP 1 340 564 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine aushärtbare Kupferlegierung als Werkstoff zur Herstellung von Blöcken für die Seitendämme von Bandgießanlagen.

[0002] Das weltweite Ziel, insbesondere der Stahl- und Kupferindustrie, Halbzeug möglichst endabmessungsnah zu gießen, um Warm- und/oder Kaltverformungsschritte einzusparen, hat schon vor 1970 zu der Entwicklung der sogenannten Hazelett-Bandgießanlagen geführt, bei denen die Metallschmelze im Spalt von zwei parallel geführten Bändern erstarrt. Die Seitendämme bestehen bei der beispielsweise aus der US-Patentschrift 3 865 176 bekannten Bandgießanlage aus metallischen Form- oder Seitendammblöcken mit T-Nut, die auf einem flexiblen endlosen Band, z. B. aus Stahl, aufgereiht sind und die sich synchron mit den Gießbändern in Längsrichtung bewegen. Die Seitendammblöcke (Damblocks) grenzen dabei den durch die Gießbänder gebildeten Gießformhohlraum ein.

[0003] Weiterhin sind aus der EP 0 974 413 A1 aus Blöcken mit Nut und Feder gebildete Seitendammketten für Bandgießanlagen bekannt. Der Vorteil dieser weiterentwickelten Formblöcke mit Nut und Feder liegt in einer genaueren Ausrichtung und Führung der Blöcke im Gießprozeß und führt zu einer Verbesserung der Oberflächenqualität des gegossenen Strangs. Um einen frühzeitigen Verschleiß der Seitenkanten der Blöcke durch plastische Verformung und Rißbildung zu verhindern, muß ein geeigneter Werkstoff eine hohe Härte und Festigkeit, ein feinkörniges Gefüge und eine gute Langzeiterweichungsbständigkeit aufweisen. Um die Erstarrungswärme aus der flüssigen Metallschmelze abzuführen, ist ferner eine hohe thermische Leitfähigkeit des Formblockwerkstoffs erforderlich.

[0004] Von ganz entscheidender Bedeutung ist schließlich ein optimales Ermüdungsverhalten des Werkstoffs, welches sicherstellt, daß nach dem Verlassen der Gießstrecke die beim Rückkühlen der Blöcke auftretenden thermischen Spannungen nicht zum Reißen der Blöcke in den Ecken der für die Aufnahme des Stahlbandes eingearbeiteten T-Nut führt. Besonders hohe thermische Spannungen sind dabei - bedingt durch die ungünstigere Geometrie und Massenverteilung - bei Seitendammblöcken in der Ausführung mit Nut und Feder zu erwarten.

[0005] Treten derartige durch Thermoschock hervorgerufene Risse auf, fällt schon nach kurzer Zeit der betreffende Formblock aus der Seitendammkette der Bandgießmaschine heraus, wobei schmelzflüssiges Metall aus dem Gießformhohlraum unkontrolliert auslaufen und Anlagenteile beschädigen kann. Für das Auswechseln der schadhafte Formblöcke muß die gesamte Bandgießanlage angehalten und der Gießvorgang unterbrochen werden.

[0006] Zur Überprüfung der Rißneigung hat sich eine Testmethode bewährt, bei der die Formblöcke einer zweistündigen Wärmebehandlung bei 500°C unterzogen und anschließend in Wasser von 20 bis 25°C abgeschreckt werden. Auch bei mehrfacher Wiederholung dieser Thermoschockprüfung dürfen bei einem geeigneten Material keine Risse in der T-Nutfläche auftreten.

[0007] In der EP 0 346 645 B1 wird eine aushärtbare Kupferbasislegierung beschrieben, die aus 1,6 bis 2,4 % Nickel, 0,5 bis 0,8 % Silizium, 0,01 bis 0,2 % Zirkonium, wahlweise bis zu 0,4 % Chrom und/oder bis zu 0,2 % Eisen, Rest Kupfer einschließlich herstellungsbedingter Verunreinigungen besteht. Diese bekannte Kupferlegierung erfüllt grundsätzlich die Voraussetzungen für eine hohe Standzeit, falls sie als Werkstoff für die Herstellung von Standardformblöcken für die Seitendämme von Bandgießanlagen verwendet wird. Für diese Kupferlegierung wird folgende Eigenschaftskombination angegeben:

Rm bei 20°C:	635 bis 660 MPa
Rm bei 500°C:	286 bis 372 MPa
Brinellhärte:	185 bis 191 HB (entspricht etwa 195 bis 210 HV)
Leitfähigkeit:	41,4 bis 43,4 % IACS

[0008] Beim Thermoschocktest treten keine Risse auf. Ein Vorteil gegenüber Beryllium-haltigen Kupferbasislegierungen besteht in der Möglichkeit, die Formblöcke manuell trocken nachschleifen zu können, da kein Beryllium im Schleifstaub enthalten ist. Die Nachbearbeitung eingesetzter Seitendammblöcke mit Nut und Feder ist erheblich aufwendiger und erfordert in der Regel eine maschinelle (Naß)-Reinigung der T-Nut und der Gießflächen (z. B. in geschlossenen Kammern), wodurch die Freisetzung von Schleifstäuben unterbunden wird. Ein Einsatz Beryllium-haltiger Legierungen wäre unter diesen Bedingungen somit grundsätzlich möglich.

[0009] Ein Seitendammblock aus der in der EP 0 346 645 B1 beschriebenen CuNiSiZr-Legierung neigt jedoch nachteiligerweise bei sehr hohen mechanischen und thermischen Beanspruchungen im Gießbetrieb einer Bandgießanlage zum frühzeitigen Verschleiß der Seitenkanten und Gießflächen. Dieser Verschleiß ist - wie Untersuchungsergebnisse gezeigt haben - auf eine Werkstoffverweichung der Gießkanten und -flächen auf einen Wert unterhalb 160 HV zurückzuführen. Ferner reicht die Thermoschockresistenz der bekannten CuNiSiZr-Legierung bei Verwendung als Seitendammblock mit Nut und Feder nicht immer aus, um eine Rißbildung in der T-Nut im Gießsinsatz wirksam zu unterbinden.

[0010] Ausgehend vom Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine aushärtbare Kupferlegierung als Werkstoff für die Herstellung von Seitendammblöcken von Bandgießanlagen, insbesondere solchen in Nut-

und Federausführung, zur Verfügung zu stellen, welche auch bei hohen Gießgeschwindigkeiten gegenüber wechselnden Temperaturbeanspruchungen unempfindlich ist und die eine hohe Verschleißbeständigkeit bzw. Erweichungsbeständigkeit sowie einen großen Widerstand gegen eine Rißbildung in der T-Nut aufweist.

[0011] Diese Aufgabe wird mit den im Patentanspruch 1 angegebenen Merkmalen gelöst.

[0012] Durch die Verwendung einer Kupferbasislegierung aus 1,2 bis 2,7 Gew.-% Kobalt, 0,3 bis 0,7 Gew.-% Beryllium, 0,01 bis 0,5 Gew.-% Zirkonium, wahlweise 0,005 bis 0,2 Gew.-% Magnesium und/oder Eisen und als Rest Kupfer einschließlich herstellungsbedingter Verunreinigungen und üblicher Verarbeitungszusätze kann einerseits eine ausreichende Aushärtbarkeit des Werkstoffs zur Erzielung einer hohen Festigkeit, Härte und Leitfähigkeit sichergestellt werden. Andererseits ist nur eine relativ geringe Kaltverformung von bis zu maximal 40 % erforderlich, um ein feinkörniges Gefüge mit ausreichender Plastizität einzustellen. Durch den gezielt abgestuften Zirkoniumgehalt werden sowohl die Ermüdungsfestigkeit als auch die Warmfestigkeitseigenschaften verbessert.

[0013] Eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Seitendammblöcke, insbesondere eine Erhöhung der Zugfestigkeit, kann nach Anspruch 2 vorteilhaft dadurch erreicht werden, daß die Kupferlegierung 1,8 bis 2,4 Gew.-% Kobalt, 0,45 bis 0,65 Gew.-% Beryllium, 0,15 bis 0,3 Gew.-% Zirkonium, bis zu 0,05 Gew.-% Magnesium und/oder bis zu 0,1 % Eisen enthält.

[0014] Die Erfindung läßt es zu, daß entsprechend den Merkmalen des Anspruchs 3 in der Kupferlegierung bis zu 80% des Kobaltgehaltes durch Nickel ersetzt sein kann.

[0015] Weitere Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften eines Seitendammblockes können erreicht werden, wenn die Kupferlegierung bis zu maximal 0,15 Gew.-% mindestens eines Elements aus der Niob, Tantal, Vanadium, Hafnium, Chrom, Mangan, Titan und Cer umfassenden Gruppe enthält. Übliche Desoxidationsmittel wie Bor, Lithium, Kalzium, Aluminium und Phosphor können ebenfalls bis zu maximal 0,03 Gew.-% zugesetzt werden ohne die mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Kupferlegierung negativ zu beeinflussen.

[0016] Gemäß einer weiteren Ausführungsform (Anspruch 4) kann ein Teil des Zirkoniumgehaltes durch bis zu 0,15 Gew.-% mindestens eines Elementes aus der Cer, Hafnium, Niob, Tantal, Vanadium Chrom, Mangan und Titan umfassenden Gruppe ersetzt sein.

[0017] Vorteilhaft werden die Blöcke für die Seitendämme von Doppelbandgießanlagen aus der erfindungsgemäßen Kupferlegierung nach Anspruch 5 durch die Verfahrensschritte Gießen, Warmumformen, Kaltverformen bis zu 40 %, Lösungsglühen bei einer im Temperaturbereich von 850 bis 970 ° C liegenden Temperatur sowie einer 0,5 bis 16-stündigen Aushärtungsbehandlung bei 400 bis 550 ° C hergestellt.

[0018] Mit besonderem Vorteil kann die Kupferlegierung gemäß Anspruch 6 nach der Warmumformung um 5 bis 30 % kaltverformt werden. Ein innerhalb dieses Bereichs liegender Kaltverformungsgrad von 10 bis 15 % ist dabei besonders bevorzugt.

[0019] Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Seitendammblöcke im ausgehärteten Zustand gemäß den Ansprüchen 8 bzw. 9 eine Zugfestigkeit von mindestens 650 MPa, insbesondere 700 bis 900 MPa, eine Vickershärte von mindestens 210 HV, insbesondere 230 bis 280 HV, eine elektrische Leitfähigkeit von mindestens 40% IACS, insbesondere 45 bis 60% IACS eine Warmzugfestigkeit bei 500° C von mindestens 400 MPa, insbesondere von mindestens 450 MPa, eine Mindesthärte von 160 HV nach 500-stündiger Auslagerung bei 500°C und eine maximale Korngröße nach ASTM E 112 von 0,5 mm aufweisen.

[0020] Besonders bevorzugt sind Seitendammblöcke aus der erfindungsgemäßen Kupferlegierung nach Anspruch 10, wenn sie im ausgehärteten Zustand eine nach ASTM E 112 ermittelte Korngröße zwischen 30 und 90 µm aufweisen.

[0021] Mit der Abfolge der in Anspruch 5 angegebenen Verfahrensstufen gelingt es in darüber hinaus in überraschend einfacher Weise, das von den bekannten CuCoBe-Legierungen beobachtete schlechte Rekristallisationsverhalten bei der Warmformgebung und Lösungsglühbehandlung zu beseitigen. Das schlechte Rekristallisationsverhalten führt bei der Herstellung von Formblöcken aus CuCoBe-Legierungen im warmumgeformten, lösungsgeglühten und ausgehärteten Zustand zu einer für den Verwendungszweck nicht akzeptablen grobkörnigen Gefügestruktur mit Korngrößen bis über 1 mm. Wird der Werkstoff jedoch zwischen der Warmumformung und der Lösungsglühbehandlung einer Kaltverformung bis zu maximal 40 %, vorzugsweise bis zu maximal 15 %, unterworfen, so führt dieser zusätzliche Verarbeitungsschritt zu einer erheblich feinkörnigeren Gefügestruktur. Entsprechende Untersuchungsreihen haben bestätigt, daß Werkstoffe für Formblöcke für die Seitendämme von Bandgießmaschinen, die unterhalb der Rekristallisationstemperatur kaltverformt und anschließend lösungsgeglüht werden eine deutlich feinere Gefügestruktur mit Korngrößen unterhalb 0,5 mm aufweisen, während höhere Kaltumformgrade oberhalb von etwa 40 % beim nachfolgenden Lösungsglühen zu einer Kornvergrößerung durch sekundäre Rekristallisation mit Korngrößen über 1 mm führen.

[0022] Anhand von Ausführungsbeispielen wird die Erfindung im folgenden noch näher erläutert. An drei erfindungsgemäßen Legierungen (A, B und C) und drei Vergleichslegierungen (D, E und F) werden die Vorteile der erfindungsgemäßen Kupferlegierungen aufgezeigt. Die Zusammensetzung der Kupferlegierungen in Gewichtsprozenten ist in der nachfolgenden Tabelle 1 angegeben:

Tabelle 1

Legierung	Co (%)	Ni (%)	Be (%)	Zr (%)	Si (%)	Cr (%)	Cu (%)
A	2,1	-	0,54	0,18	-	-	Rest
B	2,2	-	0,56	0,24	-	-	Rest
C	1,3	1,0	0,48	0,15	-	-	Rest
D	-	2,0	-	0,16	0,62	0,34	Rest
E	2,1	-	0,55	-	-	-	Rest
F	1,0	1,1	0,62	-	-	-	Rest

[0023] Bei der Zusammensetzung der Legierung D handelt es sich um eine bekannte CuNiSi-Basislegierung, während E und F genormte CuCo2Be- bzw. CuCoNiBe-Werkstoffe sind.

[0024] Sämtliche Kupferlegierungen wurden in einem Induktionstiegelofen erschmolzen und im Stranggießverfahren zu Rundblöcken mit einem Durchmesser von 280 mm vergossen. Die Rundblöcke der Beispiellegierungen A, B und C wurden auf einer Strangpresse bei einer Temperatur oberhalb 900 °C zu Flachstangen der Abmessung 79 x 59 mm stranggepreßt und anschließend mit einer Querschnittsabnahme von 12 % auf die Abmessung 75 x 55 mm gezogen. Die Blöcke der Vergleichslegierungen D, E und F wurden bei gleicher Temperatur direkt auf die Abmessung 75 x 55 mm stranggepreßt und keiner zusätzlichen Kaltumformung unterworfen. Die CuCoBe- bzw. CuCoNiBe-Werkstoffe wurden anschließend bei 900 bis 950 °C lösungsgeglüht und im Temperaturbereich zwischen 450 und 550 °C für 0,5 bis 16 Stunden lang ausgehärtet.

[0025] Die CuNiSi-Basislegierung wurde bei 800 bis 850 °C lösungsgeglüht und unter gleichen Bedingungen ausgehärtet. Im ausgehärteten Zustand wurden die Zugfestigkeit Rm, die Vickershärte HV10, die elektrische Leitfähigkeit (als Ersatzgröße für die Wärmeleitfähigkeit), die Korngröße nach ASTM E112, die Warmfestigkeit Rm bei 500 °C und die Erweichungsbeständigkeit über Vickershärtemessung (HV10) nach Auslagerung bei 500 °C nach einer Dauer von 500 Stunden ermittelt.

[0026] An Formblöcken (1) der Abmessung 70 x 50 x 40mm und Formblöcken (2) mit Nut und Feder der Abmessung 70 x 50 x 47mm wurde schließlich das Thermoschockverhalten geprüft. Hierzu wurden die Formblöcke zunächst zwei Stunden bei 500 °C geglüht und dann in Wasser von 20 bis 25 °C abgeschreckt. Die T-Nut der Blöcke wurde dann mit bloßem Auge und mit einem Mikroskop bei 10-facher Vergrößerung auf Risse untersucht.

[0027] Sämtliche Untersuchungsergebnisse sind in nachstehenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2:

Legierung	Rm MPa	HV 10	Leitf. % IACS	Korngröße µm	Rm (500 °C) MPa	Härte HV 10 nach Auslagerung bei 500°C über 500h	Verhalten nach Thermoschocktest	
							Block (1)	Block (2)
A	801	254	50	30-90	523	173	rißfrei	rißfrei
B	804	245	51,5	45- 90	464	175	rißfrei	rißfrei
C	812	255	49,5	45 -90	485	167	rißfrei	rißfrei
D	652	205	43	45 -90	387	118	rißfrei	rissig
E	786	260	50,5	bis 5000	423	150	rissig	rissig
F	807	248	48,5	bis 3000	434	152	rissig	rissig

[0028] Die Ausdehnung festgestellter Risse in der T-Nut lag bei den mit als "rissig" klassifizierten Formblöcken bei 2 bis 5 mm, in Einzelfällen betrug die Rißlänge bis zu 10 mm. Der Gegenüberstellung ist zu entnehmen, daß im Vergleich zu den Werkstoffen E und F nur die erfindungsgemäßen mit zusätzlicher geringer Kaltumformung hergestellten Kupferlegierungen A, B und C bei optimalen Eigenschaften ein überraschenderweise gleichmäßiges und feinkörniges Gefüge und die notwendige Resistenz gegen Rißbildung bei Einsatz als Formblock mit Nut und Feder aufweisen. Auch bei Verwendung als üblicher Formblock weisen die erfindungsgemäßen Kupferlegierungen eine deutlich bessere Er-

weichungsbeständigkeit gegenüber der bekannten CuNiSi-Legierung D und eine etwas bessere Erweichungsbeständigkeit gegenüber den Legierungen E und F auf.

[0029] Die erfindungsgemäße Kupferlegierung eignet sich daher hervorragend als Werkstoff zur Herstellung von sämtlichen beim Gießvorgang einer typischen wechselnden Temperaturbeanspruchung unterliegenden Formblöcken für die Seitendämme von Bandgießanlagen. Dies sind sowohl die bisher verwendeten Formblöcke als auch die Formblöcke in der Ausführung mit Nut und Feder gemäß EP 0 974 413 A1.

Patentansprüche

1. Aushärtbare Kupferlegierung aus 1,2 bis 2,7 % Kobalt, 0,3 bis 0,7 % Beryllium, 0,01 bis 0,5 % Zirkonium, wahlweise 0,005 bis 0,2 % Magnesium und/oder 0,005 bis 0,2 % Eisen und gegebenenfalls bis zu maximal 0,15 % mindestens eines Elementes aus der Niob, Tantal, Vanadium, Hafnium, Chrom, Mangan, Titan und Cer umfassenden Gruppe, Rest Kupfer einschließlich herstellungsbedingter Verunreinigungen und üblicher Verarbeitungszusätze als Werkstoff zur Herstellung von Blöcken für die Seitendämme von Bandgießanlagen.
2. Kupferlegierung nach Anspruch 1, die 1,8 bis 2,4 % Kobalt, 0,45 bis 0,65 % Beryllium, 0,15 bis 0,3 % Zirkonium, bis zu 0,05 % Magnesium, bis zu 0,1 % Eisen, Rest Kupfer einschließlich herstellungsbedingter Verunreinigungen und üblicher Verarbeitungszusätze enthält.
3. Kupferlegierung nach Anspruch 1 oder 2, bei der bis zu 80 % des Kobaltgehaltes durch Nickel ersetzt ist.
4. Kupferlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei der ein Teil des Zirkoniumgehaltes durch bis zu 0,15 % mindestens eines Elementes aus der Cer, Hafnium, Niob, Tantal, Chrom, Mangan, Titan und Vanadium umfassenden Gruppe ersetzt ist.
5. Kupferlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, die nach der Warmumformung des gegossenen Rohlings um bis zu 40 % kaltverformt, dann bei einer im Temperaturbereich von 850 bis 970 °C liegenden Temperatur lösungsgelüht und anschließend einer 0,5 bis 16-stündigen Aushärtungsbehandlung bei 400 bis 550 °C unterworfen wird.
6. Kupferlegierung nach Anspruch 5, die nach dem Verfahrensschritt Warmumformung um 5 bis 30 % kaltverformt wird.
7. Kupferlegierung nach Anspruch 5 oder 6, die nach der Warmumformung um 10 bis 15 % kaltverformt wird.
8. Kupferlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, die im ausgehärteten Zustand eine Zugfestigkeit von mindestens 650 MPa, eine Vickershärte von mindestens 210 HV, eine elektrische Leitfähigkeit von mindestens 40 % IACS, eine Warmzugfestigkeit bei 500 °C von mindestens 400 MPa, eine Mindesthärte von 160 HV nach 500-stündiger Auslagerung bei 500 °C und eine maximale Korngröße nach ASTM E112 von 0,5 mm aufweist.
9. Kupferlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, die im ausgehärteten Zustand eine Zugfestigkeit von 700 bis 900 MPa, eine Vickershärte von 230 bis 280 HV, eine elektrische Leitfähigkeit von 45 bis 60 % IACS, eine Warmzugfestigkeit bei 500 °C von mindestens 450 MPa und eine Mindesthärte von 160 HV nach 500-stündiger Auslagerung bei 500°C aufweist.
10. Kupferlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, die eine nach ASTM E112 ermittelte Korngröße zwischen 30 und 90 µm aufweist.